

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 225 036 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.07.2002 Patentblatt 2002/30

(51) Int Cl.7: **B32B 25/08**, C08J 7/04,
B29C 45/16, C08L 53/02

(21) Anmeldenummer: 01100951.1

(22) Anmeldetag: 17.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
• **Pongs & Zahn Plastics AG**
22761 Hamburg (DE)
• **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**
Wilmington Delaware 19898 (US)

(72) Erfinder:
• **Eickhoff, Norbert Dipl.Ing, Dipl.Wirt.-Ing.**
28213 Bremen (DE)
• **Stelzer, Olaf Dipl.-Ing.**
19057 Schwerin (DE)

(74) Vertreter: **Fleck, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.**
Raffay & Fleck
Patentanwälte
Geffckenstrasse 6
20249 Hamburg (DE)

(54) Compund für einen Verbundkörper

(57) Die Erfindung betrifft einen Compound zur Herstellung eines Verbundkörpers, umfassend:

eine harte Komponente (a) aus einem Polyacetal, nämlich Polyoxymethylen (POM) und eine weiche Komponente (b) aus einem oder mehreren thermoplastischen Styrol-Elastomeren (TPE), nämlich hydrierte(s) Styrol-Block-Copolymer(en), die direkt an die Komponente (a) angeformt ist. Im Stand der Technik hat sich bei einer derartigen Materialauswahl der Komponenten nachteilig die unzureichende Haftung für einige Anwendungszwecke bemerkbar gemacht. Die Erfindung schafft hier Abhilfe dadurch, daß das bzw. die Styrol-Block-Copolymer(e) Poly-Isopren/Butadien Polymer(e) (SEEPS) und/oder Poly-Isopren Polymer(e) (SEPS) und/oder Poly-Butadien Polymer(e) (SEBS) darstellen, und daß die Styrol-Block-Copolymer(e) haftmodifiziert sind, wobei als Modifikatoren des bzw. der Styrol-Block-Copolymer(en) Styrol/Butadien-Copolymer (SBS) und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) olefinische Werkstoffen, wie PE PP, Polystyrol (PS)

zugemischt sind. Vorteilhafterweise werden zusätzlich als Modifikatoren des Polyoxymethylens einer oder mehrerer der folgenden Stoffe zugemischt:

Styrol/Butadien-Copolymer (SBS),
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA),

hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk (SEEPS),

hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS), hydrierter Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS),

Compound auf Basis eines hydrierten Styrol-Block-Copolymers, der als hydrierter Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk bzw. als hydrierter Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS) bzw. als hydrierter Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS) vorliegen kann, olefinische Substanzen wie PE, PP, Polystyrol (PS) ABS, PC, SAN, TPE-U. Der erfindungsgemäße Verbundkörper besitzt ausgezeichnete Haftungs- und Dichtungseigenschaften und läßt sich deshalb für eine Vielzahl von Anwendungszwecken im Kraftfahrzeugbau etc. einsetzen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Compound nach dem Oberbegriff des Hauptanspruches, sowie einen daraus gefertigten Verbundkörper und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Ein derartiges Compound bzw. Verbundkörper und auch sein Herstellungsverfahren werden beispielsweise in der WO 00/20204 und der DE 198 45 235 beschrieben. Diese vorbekannten Lehren fordern den Einsatz eines relativ teuren, bei der Compoundierung aufwendigen nicht-olefinischen Thermoplastmaterials in Form von Polyesterurethan-Elastomeren, Polyetherurethan-Elastomeren, Polyestern, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyacrylaten etc.. Eine angeblich deutliche Verbesserung der Haftung zwischen POM und Elastomeren des Typs TPE-S sollte hierdurch erzielt werden. Diese Werkstoffpaarung wurde auch schon bei verschiedenen Fachtagungen präsentiert, so z.B. "thermoplastische Elastomere" im SKZ Würzburg, Mai 1999 und Juni 2000, in denen jedoch die mechanischen Eigenschaften, die Beständigkeit und die Verbund-Haftungswerte nach allgemeinem Kenntnisstand für viele Anwendungsfälle als zu gering bewertet wurden. Auch wurde nach der vorbekannten Lehre schon das Mehrkomponentenspritzgußverfahren zur Herstellung des Verbundkörpers erwähnt, welches sich einer ständig wachsenden Nachfrage erfreut, da die Eigenschaften von harten und weichen Werkstoffen in einem Verbundkörper in einem Fertigungsschritt zu vereinen sind.

[0003] Die Kombination von POM mit TPE-S ist von besonderem Interesse, da beide Werkstoffe eine Reihe von einzigartigen Eigenschaften auszeichnen.

[0004] Das POM ist bekannt für:

- hervorragende mechanische Eigenschaften (hohe Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit, Steifigkeit, Ermüdungsfestigkeit)
- ausgezeichnete Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, Kraftstoff, Schmier-, Lösungsmittel, neutrale Chemikalien
- ausgezeichnete Maßhaltigkeit
- gute elektrische Isoliereigenschaften
- Kriechfestigkeit
- geringe Reibung
- breiter Betriebstemperaturbereich.

[0005] Das Polyoxymethylen wird in der Automobil-, Haushaltsgeräte-, Installations-, Maschinenbau-, Werkzeug-, Elektronik- und Verbrauchsgüterindustrie eingesetzt. Besonders hervorzuheben ist bedingt durch seine Gleit-Reib-Eigenschaften der Einsatz für viele bewegte Teile, wie Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder oder Verstellhebel, sowie bedingt durch seine ausgezeichnete Rückstell elastizität der Einsatz für Schnappverbindungen.

[0006] Das TPE ist bekannt für:

- sehr variabler Härtebereich (Shore A = 10 bis Shore D = 60)
- geringe Dichte
- hohes Rückstellvermögen
- hervorragende mechanische Eigenschaften
- hohe Geräuschkämpfung
- gute Alterungseigenschaften und hervorragende Ozoneigenschaften
- großer Flexibilitätsbereich und vergleichsweise kleine Flexibilitätsänderung in einem breiten Betriebstemperaturbereich
- gute Beständigkeit gegen Säuren und Laugen
- sehr gute Haftreibung.

[0007] Das thermoplastische Styrol-Elastomer findet in gleichen/ähnlichen Industriezweigen wie das Polyoxymethylen (u.a. Automobilbereich, Haushaltgeräteindustrie) Anwendung.

[0008] Insbesondere besteht also Bedarf an einer Kombination von Polyoxymethylen (POM) und einem oder mehreren thermoplastischen Styrol-Elastomeren (hydriertes Styrol-Block-Copolymer), bei dem die Haftung zwischen den beiden Komponenten gegenüber dem Stand der Technik stark verbessert wird und somit einen breiten Einsatz einer Kombination POM/TPE-S im Mehrkomponentenspritzguß erlaubt, ohne daß mechanische Verankerungen, wie z.B. aufwendige Hinterschnitte, erforderlich sind.

[0009] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Compound für einen Verbundkörper derart zu verbessern, daß mit ihm eine Vielzahl von Anwendungen erschlossen werden kann, in denen die Kombination der speziellen Eigenschaften dieser beiden Werkstoffe vorteilhaft ist, wie z.B. bei Befestigungsclipsen mit angeforderter hervorragender Dichtung z.B. im Fahrzeugbau, Befestigungselemente mit Dämpfungsfunktion z.B. für Kraftstoffleitungen, Schiebeschalter mit rutschfester Grifffläche, Gehäuse für Türschlösser mit angespritzter Dichtung, allg. Soft-touch-Oberflächen auf POM Teilen mit ausgezeichneter Haptik.

[0010] Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch das im Anspruch 1 gekennzeichnete Compound gelöst.

[0011] Das TPE-S im Compound nach dieser Erfindung basiert also auf einem hydrierten Styrol-Block-Copolymer, welches als hydrierter Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk (SEEPS) oder als hydrierter Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS) oder als hydrierter Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS) vorliegen kann und folgende Stoffe enthält die zur Verbesserung der Haftung zu POM führen:

Styrol/Butadien-Copolymer (SBS) und/oder
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und/oder
Olefinische Werkstoffe wie PE, PP und/oder
Polystyrol (PS), wobei auf den Einsatz nicht-olefinischer Thermoplaste erfreulicherweise verzichtet werden kann.

[0012] Die Modifikationen können dem Compound allein oder auch in Kombination zugeführt werden. Zwar sind diese im TPE gemachten Modifikationen für die Haftvermittlung allgemein bekannt, jedoch ist nirgends eine verbesserte Haftung zu POM beschrieben, so daß man mit einem derartig positiven Effekt im Hinblick auf POM nicht rechnen konnte. Vielmehr ist es als überraschend anzusehen, daß diese Modifikation nicht nur die angestrebte Verbesserung im Verbund zu styrolischen Thermoplasten, sondern auch eine sehr gute Haftung auf POM bringt.

[0013] Das gemäß dieser Erfindung am Compound beteiligte POM gehört zu der Gruppe der allgemein bekannten Polyoxymethylene, die entweder aus dem Homopolymerisat des Formaldehyd oder dem Copolymerisat aus dem Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Acetalen aufgebaut sind und weist generell einen Schmelzindex (MFR gemäß ISO1133) zwischen 0.5 und 75g/10 min auf.

[0014] Es können für das Compound vorteilhafterweise auch modifizierte Typen des POM gleichzeitig verwendet werden, was bevorzugt wird, wie z.B. Mischungen von POM mit einem oder mehreren der folgenden Polymeren:

TPE-U,
Styrol/Butadien-Copolymer (SBS),
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA),
hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk (SEEPS),
hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS),
hydrierter Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS),
Compound auf Basis eines hydrierten Styrol-Block-Copolymers, der als hydrierter Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk bzw. als hydrierter Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS) bzw. als hydrierter Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS) vorliegen kann,
olefinische Werkstoffe wie PE, PP,
Polystyrol (PS),
ABS, PC, SAN.

[0015] Durch die Auswahl der Mischungskomponenten im POM kann die Haftung zu dem TPE-S entsprechend dessen Zusammensetzung weiter optimiert werden.

[0016] Es dürfte einleuchten, daß ein Compound zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundkörpers neben den genannten Modifikatoren zusätzlich noch andere typische Zusatzstoffe enthalten wie paraffinische Weichmacheröl für Kautschuk, Additive/Stabilisatoren (u.a. Wärmestabilisator, Antioxydantien, Alterungsschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel). Ferner können noch thermoplastische Werkstoffe (u.a. Olefine, Styrole) und Füllstoffe (u.a. Calciumcarbonat) im Compound enthalten sein.

[0017] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundkörpers erfolgt im Mehrkomponenten-Spritzgußverfahren in einstufiger Form (u.a. per Dreh-, Indexplatten-, Schieber-, Umsetz-, Koinjektions-/Sandwichtchnik) bzw. in mehr-

stufiger Form (Einlegeverfahren) oder im Mehrkomponenten-Extrusionsverfahren (u.a. Koextrusion).

In der Regel wird zuerst die harte Werkstoffkomponente (Polyoxymethylen) in das Spritzgießwerkzeug eingespritzt. Danach wird die Hartkomponente im einstufigen Verfahren mittels Dreh-, Indexplatten-, Schieber- bzw. Umsetztechnik zur anderen Spritzeinheit bewegt und die Weichkomponente aufgespritzt. Eine weitere Möglichkeit bildet das zweistufige Verfahren, in dem die vorher gespritzte Hartkomponente in das Werkzeug per Hand bzw. per Handlingseinrichtung eingelegt und dann die Weichkomponente aufgespritzt wird. Die umgekehrte Vorgehensweise, das Aufspritzen der Hartkomponente auf die Weichkomponente, ist auch mit den eben beschriebenen Verfahren möglich. Weiterhin ist das Verbinden von Polyoxymethylen mit einem thermoplastischen Styrol-Elastomer in Form des Coinjektions-/Sandwich-Verfahrens möglich.

[0018] Im folgenden werden verschiedene Verbundhaftungsversuche mit Produkten des Standes der Technik im Vergleich zu den erfindungsgemäß zusammengesetzten Verbundkörpern beschrieben.

[0019] Bezogen auf 100 Teile Kautschuk (Styrol-Block-Copolymer) sind folgende Anteile im Compound enthalten:

Weichmacher Öl	≥10Teile
Füllstoff	≥10Teile
Thermoplast	≥10Teile
Additive	≥1Teil

[0020] Bei den Rezepturen handelt es sich um erfindungsgemäße Compounds auf Basis SEEPS, die sich durch Zugabe von Komponenten unterscheiden die noch nicht für einen derartigen Zweck verwendet wurden:

1-50 Gew.% SBS

1-50 Gew.% EVA wie z.B. EVA 28/05

oder eine Kombination aus beiden.

[0021] Aus diesen Versuchsreihen geht deutlich hervor, daß die erfindungsgemäßen Modifikationen des TPE allein bereits zu einer deutlichen Verbesserung des Verbundes zu nichtmodifizierten POM führen.

[0022] Bei den in der Tabelle angegebenen Werten, die sich auf die Haftung an der Verbundstelle beziehen, ist zu beachten, daß diese nicht mit anders ermittelten Angaben vergleichbar sind, da es noch keine einheitlich anerkannte Prüfmethode gibt. Daher ist ein quantitativer Vergleich nur intern möglich. Weiterhin hat das Herstellungsverfahren einen großen Einfluß auf die Meßwerte. Dies wird auch dadurch deutlich, daß die im 2K-Verfahren hergestellten Prüfkörper (Tabelle 1) deutlich höhere Werte ergeben, als die im Insertmoulding hergestellten Prüfkörper. Somit können diese Zahlen nur zu internen qualitativen Vergleich herangezogen werden. So lassen sich auch die in Klammern angegebenen Werte nicht mit denen ohne Klammer direkt vergleichen.

[0023] Bekanntermaßen wird der Verbund in der Regel verbessert, wenn beide Materialien eine gemeinsame oder ähnliche Komponente enthalten. Die Problematik liegt jedoch häufig in einer Unverträglichkeit dieser Komponente zu dem einen oder anderen Werkstoff, wobei die Härte einen wesentlichen Einfluß auf den Haftverbund hat. Um eine Vergleichbarkeit der Werte zu ermöglichen, ist letztendlich auf eine Übereinstimmung und Optimierung aller Parameter zu achten.

[0024] Es zeigte sich, daß eine geringe Zugabe von SBS oder die geringe Zugabe eines TPE-Compounds wie z.B. Ponaflex S 660AD1 zum POM, eine deutliche Verbesserung des Verbundes bringen und eine gute Verträglichkeit aufweisen. Weiterhin zeigte sich, daß die Zugabe von EVA zum TPE-Compound die Haftung um bis zu 20% verbessert. In einem weiteren Schritt wurde versucht, die Haftung verbessernden Komponenten auf einem 2-Schneckenextruder sowohl in das TPE als auch in das POM einzucompoundieren. Aus diesen Versuchsreihen haben sich die in der Tabelle aufgeführten Modifikationen als optimale Compounds mit guter Haftung ohne nennenswerte Einschränkung der typischen Eigenschaften ergeben.

[0025] So haben verschiedene experimentelle Verbundhaftungsversuche mit einem TPE, nämlich SEPS (TPE 1) und POM Homopolymer mit MFI=15 (POM-1) in jeder Weise zu unzufrieden stellenden Ergebnissen geführt: es wurde überhaupt keine Haftung zwischen diesen Stoffen erzielt (siehe Tabelle 1).

[0026] Die gleichen unzureichenden Ergebnisse wurden bei gleichem POM mit SEBS (TPE 4) (Shorehärte A = 35 bis 45) festgestellt (siehe Tabelle 1).

[0027] Ferner wurde versucht, SEPS (TPE-1) mit POM Copolymer mit MFI=9 (POM-5) zu verbinden. Auch hier wurde unabhängig vom ein- oder zweistufigen Mehrkomponentenspritzgußverfahren wiederum keine Haftung beobachtet (siehe Tabelle 1).

[0028] Eine mangelhafte Haftung bei einstufigen Mehrkomponentenspritzgußverfahren wurde ebenfalls beobachtet, als das SEPS des zuletzt erwähnten Versuches durch SEBS ersetzt wurde.

[0029] Erst als das aufwendigere zweistufige Mehrkomponentenspritzgußverfahren hier zum Einsatz kam, konnte

etwas Haftung mit einem Reißfestigkeitswert von 0,33 N/mm² festgestellt werden.

[0030] Überraschenderweise hat sich dann jedoch gezeigt, daß bei Einsatz haftmodifizierter TPE's eine hervorragende Verbindungshaftung zu unterschiedlichen POM's erzielt werden kann. Wenn diese ebenfalls haftmodifiziert sind, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist, werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wie die in Tabelle 1 dazu aufgeführten Werte und die Kombination der Stoffe, die unterhalb der Tabelle angegeben sind, zeigen.

[0031] Dieser Prüfstab wurde hergestellt indem in einem ersten Schritt die Kavität für die Schultern des Zugstabes mit dem härteren POM-Material gefüllt wurden. Die Temperatur der Schmelze ist typischerweise 215°C (205°C für Copolymer). Nach Erstarren der Schmelze wird das Werkzeug geöffnet und gedreht und nach dem Verschließen wird im zweiten Schritt das weiche TPE-S Material eingespritzt, welches eine Massetemperatur von 210°C besitzt. Nach Erstarren dieser Schmelze kann der Verbundkörper entformt werden.

[0032] Die Werkzeugtemperatur liegt in diesem Versuch 40°C, kann jedoch variiert werden um die Maßhaltigkeit und Auswerfbarkeit der Teile zu beeinflussen. Ebenso können alle weiteren Prozeßparameter wie Einspritzdruck, Nachdruck, Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruckzeit je nach Materialkombination optimiert werden. Bei ausreichender Haftung entsteht somit ein 2-Komponentenzugstab, der die Materialfolge Hart-Weich-Hart besitzt. Dieser wird in einer Standardprüfmaschine auf Zug getestet. Die gemessene Kraft F (in N) bzw. Spannung (in MPa) ist ein Maß für die Haftung zwischen den beiden Materialien.

[0033] Beim 2-stufigen Verfahren wird zunächst die harte Komponente gespritzt. Diese wird in einem zweiten Schritt in kaltem Zustand in das Werkzeug eingelegt. Anschließend wird die weiche Komponente an das kalte Einlegeteil angespritzt.

[0034] Ist die Haftung zwischen den Komponenten nicht groß genug, kann das Mehrkomponententeil nicht zerstörungsfrei entformt werden. In diesem Fall wird in der Tabelle "keine Haftung" angegeben.

Tabelle 1

	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4
POM-1	Keine Haftung	1.4 (0.91)	- (0.24)	Keine Haftung
POM-2	Keine Haftung	1.5 (0.91)	(0.60)	-
POM-3	Keine Haftung	1.5 (0.91)	(0.71)	(0.44)
POM-4	Keine Haftung	1.2 ()	(0.90)	
POM-5	Keine Haftung	- (0.95)		Keine Haftung (0.33)
POM-6		1.5 (0.97)	- (0.76)	
POM-7		0.8 (0.80)	- (0.78)	

[0035] Tabelle 1: Ergebnisse für Verbundhaftung [N/mm²] verschiedener hart/weich Kombinationen von POM und TPE-S ermittelt auf 2-Komponenten-Zugstäben hergestellt im einstufigen Mehrkomponentenspritzguß (Werte in Klammern hergestellt im zweistufigen Mehrkomponentenspritzguß, Insert moulding).

POM-1: POM Homopolymer mit MFI 15; keine Modifizierung POM-2: POM Homopolymer mit MFI=12; Modifizierung mit 10% teilaromatischem Polyester TPE-U aus 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat, 1,4-Butandiol und Polybutylenadipat (z.B. US 5,286,807 oder US 4,804,716)

POM-3: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 10% Styrol/Butadien Copolymer

POM-4: POM Homopolymer MFI=15; 10% TPE-S Compound (Ponaflex S 660 AD1)

POM-5: POM Copolymer mit MFI=9; keine Modifizierung (Produkt der Firma Ticona Hostaform C9021 NC)

POM-6: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 5% SEEPS und 5% SBS

POM-7: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 10% Ethylvinylacetat (EVA 28/05)

POM-8: POM Homopolymer mit MFI=2.1; Modifizierung mit 15% teilaromatisches Polyester TPE-U aus 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat, 1,4-butandiol und Polybutylenadipat

EP 1 225 036 A1

POM-9: POM Homopolymer mit MFI=1.9; Modifizierung mit 30% teilaromatisches Polyester TPE-U aus 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat, 1,4-butandiol und Polybutylendipat

POM-10: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 1% Styrol/Butadien Copolymer

POM-11: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 1% Ethylenvinylacetat (EVA 28/05)

POM-12: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 10% SEEPS

POM-13: POM Homopolymer MFI=15; 5% TPE-S Compound (Ponaflex S 660 AD1)+ 5% SEEPS

POM-14: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 5% Ethylenvinylacetat (EVA 28/05)+ 5% SEEPS

POM-15: POM Homopolymer MFI=15; Modifizierung mit 1% SEEPS

TPE-1: SEPS Compound: keine Modifizierung, Shore A=60, (Ponaflex S 67660 B-LOH-G)

TPE-2: SEPS Compound: Modifizierung mit SBS Shore A=50 (Ponaflex S 650 A)

TPE-3: SEPS Compound: Modifizierung mit EVA Shore A=60 (Ponaflex S 660 AD1)

TPE-4: SEBS Compound der Firma Kraiburg TC4 HAZ Shore A=35-45

[0036] Ferner wird noch eine Tabelle 2 mit unterschiedlichen Verbundversuchen aufgeführt. Diese Tabelle 2 zeigt auszugsweise die Ergebnisse einer umfangreicheren Versuchsreihe. Aus dieser erwiesen sich die TPE-Typen S 650 A (a), S 660 AD (b), und S 260 AD (c) als besonders geeignet. Die anderen Typen weisen entweder keine ausreichende Haftung auf, oder erfüllen nicht die angestrebten Eigenschaften.

Tabelle 2

	b	a	c	
Rezeptur	S 660 AD1 natur	S 6(6)50 A natur	S 660AD2 natur	S 260 AD natur
Rezepturaufbau	TPE-S-Compound mit 10 % EVA als Haft-Modifikator	TPE-S-Compound mit 25 % Styrol-Block-Copolymer als Haft-Modifikator	TPE-S-Compound mit 20 % EVA als Haft-Modifikator	TPE-S-Compound mit 20 % EVA und 20 % SBS als Haft-Modifikator
	Haftfestigkeit zu POM Formaldehyd-Homopolymer			
POM-1	0.24	0.8	0.56	0.70
POM-2	0.6	0.75	0.55	0.74
POM-8		0.8	0.61	0.75
POM-9		0.9	0.67	0.68
POM-10	0.44	0.85	0.60	0.67
POM 15	0.46	0.86	0.56	0.69
POM-11	0.37	0.79	0.59	0.68
POM-3	0.71	0.96	0.79	0.73
POM-12	0.68	0.86	0.65	0.80
POM-13	0.63	0.79	0.77	0.82
POM-14	0.71	0.86	0.77	0.88
POM-6	0.66	0.96	0.73	0.83

[0037] Zur Modifikation des POM wurden folgende Stoffe untersucht:

TPU	1-40 Gew.%
Styrol-Block-Copolymer (SBs, SEBS, SEPS o. SEEPS)	1-40 Gew.%
EVA	1-40 Gew.%

(fortgesetzt)

TPE-Compound (z.B. Ponaflex S 67960M)	1-40 Gew.%
Hydriertes Styrol-Block Copolymer	1-40 Gew.%

5

Patentansprüche

1. Compound für einen Verbundkörper, umfassend:

10

eine harte Komponente (a) aus einem Polyacetal, nämlich Polyoxymethylen (POM) und eine weiche Komponente (b) aus einem oder mehreren thermoplastischen Styrol-Elastomeren (TPE), nämlich hydrierte(s) Styrol-Block-Copolymer(en), die direkt an die Komponente (a) angeformt ist,

15

dadurch gekennzeichnet, daß

das bzw. die Styrol-Block-Copolymer(e) Poly-Isopren/Butadien Polymer(e) (SEEPS) und/oder Polyisopren Polymer(e) (SEPS) und/oder Poly-Butadien Polymer(e) (SEBS) darstellen, und daß die Styrol-Block-Copolymer(e) haftmodifiziert sind, wobei als Modifikatoren des bzw. der Styrol-Block-Copolymer(en)

20

Styrol/Butadien-Copolymer (SBS) und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) olefinische Werkstoffen, wie PE (Polyethylen), PP (Polypropylen), Polystyrol (PS) zugesetzt sind.

25

2. Compound nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Modifikatoren des Polyoxymethylens einer oder mehrere der folgenden Stoffe zugesetzt sind:

30

Styrol/Butadien-Copolymer (SBS),
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA),
hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk (SEEPS), hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS),
hydrierter Styrol-Block-Copolymer basierend auf einem hydrierten Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS),
Compound auf Basis eines hydrierten Styrol-Block-Copolymers, der als hydrierter Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk bzw. als hydrierter Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS) bzw. als hydrierter Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS) vorliegen kann,
olefinische Substanzen wie PE, PP,
Polystyrol (PS) ABS, PC, SAN, TPE-U.

35

40

3. Compound nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das POM aus Formaldehyd-Homopolymerisat oder Formaldehyd-Copolymerisat oder seinen cyclischen Oligomeren und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Acetalen aufgebaut ist.

45

4. Compound nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das POM einen Schmelzindex (MFR gemäß ISO1133) zwischen 0,5 und 75g/10 min. aufweist.

5. Compound nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Modifikatoren des bzw. der Styrol-Block-Copolymer(en) oder des Polyoxymethylens in einem Gewichtsbereich von 5 bis 25 Gew.% bezogen auf das TPE bzw. POM zugegeben sind.

50

6. Compound nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** eine bessere Verbundhaftung bei einstufigem Mehrkomponentenspritzguß gegenüber zweistufigem Mehrkomponentenspritzguß nach Insertmolding.

55

7. Verbundkörper, hergestellt aus einem Compound nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren zum Herstellen des Verbundkörpers nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** ein Mehrkomponentenspritzgußverfahren in einstufiger Form, insbesondere **durch** Dreh-, Index-

EP 1 225 036 A1

platten-, Schieber-, Umsatz-, Koinjektions-/Sandwichtechnik, oder in mehrstufiger Form **durch** Einlegeverfahren oder im Mehrkomponentenextrusionsverfahren, insbesondere Coextrusion.

- 5 9. Verwendung des Verbundkörpers nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, hergestellt durch das Verfahren gemäß Anspruch 7, als Befestigungsclips mit Dichtung im Fahrzeugbau, oder als Befestigungselement mit Dämpfungsfunktion für Kraftstoffleitungen, als Schiebeschalter mit rutschfester Grifffläche, als Gehäuse für Türschlösser mit angespritzter Dichtung, als Verkleidung für Armaturenbretter, Seitenteile und Dachhimmel im Kraftfahrzeugbau.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 0951

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, X	WO 00 20204 A (HERBST RUDI ; SCHMIDT FRITZ (DE); TICONA GMBH (DE); KURZ KLAUS (DE)) 13. April 2000 (2000-04-13) * das ganze Dokument, insbesondere Tabelle 1, Beispiele mit Komponente B1 *	1-9	B32B25/08 C08J7/04 B29C45/16 C08L53/02
X	EP 0 863 184 A (KURARAY CO) 9. September 1998 (1998-09-09) * Tabelle 3, Beispiele 21,22 * * Seite 8, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 24; Ansprüche * * Tabelle 7, Beispiele 64,65 *	1,3,6-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B32B C08J B29C C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		14. Juni 2001	
		Prüfer	
		Pamies Olle, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 0951

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

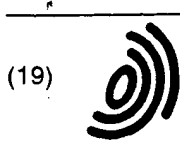
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0020204 A	13-04-2000	DE 19845235 A	11-05-2000
EP 0863184 A	09-09-1998	JP 10306196 A	17-11-1998
		CA 2230398 A	06-09-1998
		CN 1198452 A	11-11-1998
		SG 55457 A	21-12-1998
		US 6096435 A	01-08-2000

EPO FORM P0481

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 225 036 A8**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Hinweis: Bibliographie entspricht dem neuesten Stand

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 A1)
INID code(s) 72

(51) Int Cl.7: **B32B 25/08**, C08J 7/04,
B29C 45/16, C08L 53/02

(48) Corrigendum ausgegeben am:
18.12.2002 Patentblatt 2002/51

(43) Veröffentlichungstag:
24.07.2002 Patentblatt 2002/30

(21) Anmeldenummer: 01100951.1

(22) Anmeldetag: 17.01.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
• Pongs & Zahn Plastics AG
22761 Hamburg (DE)
• E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Wilmington Delaware 19898 (US)

(72) Erfinder:
• Eickhoff, Norbert Dipl.Ing, Dipl.Wirt.-Ing.
28213 Bremen (DE)

• Stelzer, Olaf Dipl.-Ing.
19057 Schwerin (DE)
• Greulich, Stefan
1227 Carouge, Geneva (CH)
• Kirberg, Karl-Wilhelm
61267 Neu-Anspach (DE)

(74) Vertreter: Fleck, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.
Raffay & Fleck
Patentanwälte
Geffckenstrasse 6
20249 Hamburg (DE)

(54) **Compound für einen Verbundkörper**

(57) Die Erfindung betrifft ein Compound zur Herstellung eines Verbundkörpers, umfassend:

eine harte Komponente (a) aus einem Polyacetal, nämlich Polyoxymethylen (POM) und eine weiche Komponente (b) aus einem oder mehreren thermoplastischen Styrol-Elastomeren (TPE), nämlich hydrierte(s) Styrol-Block-Copolymer(en), die direkt an die Komponente (a) angeformt ist. Im Stand der Technik hat sich bei einer derartigen Materialauswahl der Komponenten nachteilig die unzureichende Haftung für einige Anwendungszwecke bemerkbar gemacht. Die Erfindung schafft hier Abhilfe dadurch, daß das bzw. die Styrol-Block-Copolymer(e) Poly-Isopren/Butadien Polymer(e) (SEEPS) und/oder Poly-Isopren Polymer(e) (SEPS) und/oder Poly-Butadien Polymer(e) (SEBS) darstellen, und daß die Styrol-Block-Copolymer(e) haftmodifiziert sind, wobei als Modifikatoren des bzw. der Styrol-

Block-Copolymer(en)
Styrol/Butadien-Copolymer (SBS) und/oder
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) olefinische
Werkstoffen, wie PE PP,
Polystyrol (PS)

zugesetzt sind. Vorteilhafterweise werden zusätzlich als
Modifikatoren des Polyoxymethylens einer oder mehrere
der folgenden Stoffe zugesetzt:

Styrol/Butadien-Copolymer (SBS),
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA),
hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf
einem hydrierten Poly-Isopren/Butadien-Kau-
tschuk (SEEPS),
hydriertes Styrol-Block-Copolymer basierend auf
einem hydrierten Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS),
hydrierter Styrol-Block-Copolymer basierend auf
einem hydrierten Poly-Butadien-Kautschuk
(SEBS),
Compound auf Basis eines hydrierten Styrol-

Block-Copolymers, der als hydrierter Poly-Isopren/Butadien-Kautschuk bzw. als hydrierter Poly-Isopren-Kautschuk (SEPS) bzw. als hydrierter Poly-Butadien-Kautschuk (SEBS) vorliegen kann, olefinische Substanzen wie PE, PP, Polystyrol (PS) ABS, PC, SAN, TPE-U. Der erfindungsgemäße Verbundkörper besitzt ausgezeichnete Haftungs- und Dichtungseigenschaften und läßt sich deshalb für eine Vielzahl von Anwendungszwecken im Kraftfahrzeugbau etc. einsetzen.